

m. H

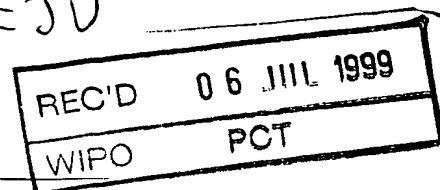
R E P U B L I Q U E F R A N C

PCT/CH 99/00284



EJU

CH 99/00284



BREVET D'INVENTION

BEST AVAILABLE COPY
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **25 MAI 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI DATE DE REMISE DES PIÈCES 06 JUL. 1998 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL DÉPARTEMENT DE DÉPÔT ST 98 08711 - DATE DE DÉPÔT 06 JUL. 1998		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet Nithardt et Associés 24, rue de l'Est B.P. 1445 F - 68071 MULHOUSE CEDEX									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <div style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention </div> Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum)		n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone BR-9348 FR									
DISPOSITIF DE DETECTION D'UN ELEMENT CHIMIQUE PAR PHOTOEXCITATION											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN : code APE-NAF : Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination ALPES LASERS		Forme juridique Société Anonyme									
Nationalité (s) Suisse Adresse (s) complète (s) 2, rue Champréveyres CH - 2000 Neuchâtel		Pays Suisse									
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>											
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 25%;">pays d'origine</th> <th style="width: 25%;">numéro</th> <th style="width: 25%;">date de dépôt</th> <th style="width: 25%;">nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) Roland NITHARDT CPI No. 94-0901		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI M.C. JACQUEMIN									

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

BR-9348 FR

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9808711

TITRE DE L'INVENTION :

DISPOSITIF DE DETECTION D'UN ELEMENT CHIMIQUE PAR PHOTOEXCITATION

LE (S) SOUSSIGNÉ (S) NITHARDT Roland
Cabinet Nithardt et Associés
24, rue de l'Est
B.P. 1445
F - 68071 MULHOUSE CEDEX

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BECK Mattias
Rue Matile 21
CH - 2000 Neuchâtel
Suisse

FAIST Jérôme
31 Faubourg du Lac
CH - 2000 Neuchâtel
Suisse

MULLER Antoine
Rue Champréveyres 2
CH - 2000 Neuchâtel
Suisse

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

le 30 juin 1998

Roland NITHARDT - CPI No. 94-0901



DISPOSITIF DE DETECTION D'UN ELEMENT CHIMIQUE PAR PHOTOEXCITATION

La présente invention concerne un dispositif de détection d'un élément chimique par photoexcitation. Elle se rapporte, plus particulièrement, à un dispositif de mesure de la concentration d'éléments existant à l'état de traces
5 dans une substance hôte qui peut être solide, liquide ou gazeuse.

Dans l'environnement industriel et économique actuel, le besoin de mesures précises de la composition ou de la contamination chimique des solides, liquides ou gaz est devenue cruciale. Il est important, en effet, de pouvoir
10 ajuster les processus de fabrication industriels en temps réel ainsi que de vérifier la qualité de l'air, de l'eau et des sols.

Les méthodes de mesure par photoexcitation conviennent particulièrement à ce type de détection. En effet, leur relative simplicité et leur sélectivité
15 permettent de les appliquer à une très large gamme de tâches de mesures chimiques.

Dans un dispositif de détection par photoexcitation, un échantillon solide, liquide ou gazeux de la substance contenant les éléments recherchés est
20 soumis à l'action d'une source optique d'excitation émettant un faisceau lumineux dont la distribution spectrale est choisie de manière à correspondre à une bande d'absorption spécifique des molécules observées. La lumière est partiellement absorbée par ces molécules qui prennent un état excité. Les désexcitations induites par les collisions entre les molécules observées et
25 celles de la substance hôte ont pour effet d'échauffer cette dernière.

On précisera que la longueur d'onde de la lumière doit être choisie de manière à ce que le temps de désexcitation radiative soit beaucoup plus long que le

temps de désexcitation non radiatif, responsable de l'échauffement du milieu au travers de transitions des modes rotationnels vers des modes translationnels qui sont induites par des collisions.

- 5 L'échauffement produit une onde de pression qui lui est proportionnelle. On peut alors détecter soit cette onde de pression soit une variation de l'indice de réfraction du milieu due directement à l'échauffement ou à la variation de pression, l'effet détecté étant proportionnel à la concentration des éléments recherchés dans la substance hôte .

10

Un dispositif de ce type, utilisé pour le contrôle de la pollution de l'air et travaillant avec un laser CO₂, est décrit dans l'article de A. Thöny et M. W. Sigrist « New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases » publié dans Infrared Phys. Technol. Vol.36, N°2, pp.585-615, 1995.

- 15 Un autre dispositif, utilisé pour détecter des traces d'éléments dans un milieu solide, est décrit dans le document WO 93/22649.

Pour maximiser la sensibilité d'un tel appareil, il est nécessaire de maximiser l'effet créé dans l'échantillon ainsi que d'optimiser le confinement de cet effet et sa détection. La source optique joue, à cet égard, un rôle essentiel.

20

En effet, la lumière produite par la source a une double action. Elle excite les molécules recherchées dans l'échantillon mais génère également des effets parasites, principalement l'échauffement des pièces mécaniques placées à proximité et l'échauffement de molécules de la substance hôte.

25 L'échauffement des pièces mécaniques est éliminé en contrôlant la forme du faisceau à l'aide de lentilles ou de miroirs afin de minimiser son impact sur ces pièces. Il est clair que cette opération est grandement facilitée si la source émet dans un petit nombre de modes. L'échauffement de molécules autres

30 que celles recherchées est évité en sélectionnant le spectre d'émission de la source de manière que son recouvrement avec le spectre d'absorption de

l'élément mesuré soit maximal et que le recouvrement avec le spectre d'absorption de la substance hôte soit minimal.

5 Par ailleurs, il est très souhaitable d'utiliser un système de mesure synchrone ou une cavité résonnante et donc de pouvoir moduler la source de lumière. On sait, en effet, que le bruit acoustique, dans le cas d'une mesure de pression, décroît avec la fréquence et que, si on utilise une cavité résonnante, sa taille décroît aussi avec la fréquence.

10 En bref, l'idéal pour une source de photoexcitation est d'être centrée sur une absorption spécifique des molécules observées, d'émettre dans un petit nombre de modes et d'être modulable.

15 Le principal facteur limitant est la disponibilité de sources d'excitation adaptées. En effet, la majorité des absorptions spécifiques des éléments chimiques comportant plusieurs atomes se trouvent dans l'infrarouge moyen, une région du spectre aussi appelée zone des empreintes digitales chimiques. Dans cette gamme d'énergies d'excitation, ce sont des modes vibrationnels et rotationnels des molécules qui sont touchés et leur structure est définie par la composition et la forme de la molécule. Cette région du spectre optique est
20 malheureusement très mal couverte par les sources conventionnelles possédant une radiance suffisante.

25 On a proposé l'utilisation d'une lampe blanche munie d'un filtre, comme, par exemple, dans le document EP 0 685 728. Cette solution permet d'atteindre tout le spectre infrarouge continûment mais au prix d'une radiance très faible et de l'impossibilité de moduler rapidement la source.

30 Un laser à gaz (par exemple CO_2) présente l'avantage d'une radiance élevée et, dans certains cas, de la possibilité de moduler l'intensité optique. Toutefois, la modulation est limitée à de relativement basses fréquences. De

plus, les longueurs d'onde disponibles sont en nombre restreint et ne couvrent pas entièrement l'infrarouge moyen.

5 On a aussi proposé un laser semi-conducteur accordable du type commercialisé par la firme New Focus, Inc. (USA) mais, comme une telle source n'est pas capable d'atteindre l'infrarouge moyen, il est nécessaire d'utiliser des harmoniques de la fréquence d'absorption et, de ce fait, on doit se contenter d'une section efficace très faible malgré la radiance initiale élevée.

10

La présente invention a pour but de fournir un dispositif de détection par photoexcitation qui, grâce à un nouveau type de source lumineuse d'excitation, est très sensiblement amélioré, par rapport aux réalisations existantes, du point de vue de ses performances et de son champ d'utilisation.

15

De façon plus précise, l'invention concerne un dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :

20

- une source optique d'excitation émettant, en direction d'un échantillon de la substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde correspond à une bande d'absorption spécifique de l'élément ; et

25

- des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par le faisceau de lumière avec celles de ladite substance.

30

Selon l'invention, le dispositif est caractérisé en ce que la source optique d'excitation est un laser semi-conducteur émettant dans l'infrarouge moyen.

De façon avantageuse, la source est un laser semi-conducteur III / V. Il peut s'agir soit d'un laser semi-conducteur à cascade quantique, soit d'un laser à puits quantique de type II, soit d'un laser à puits quantique cascadié de type II, soit encore d'un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les moyens de détection et de mesure répondent à l'onde de pression générée par l'échauffement de la substance hôte, qui peut être solide, liquide ou gazeuse, pour produire une représentation de la concentration de l'élément dans la substance hôte. Ces moyens comportent avantageusement un microphone.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte, due à l'onde de pression générée par l'échauffement de cette substance, pour produire une représentation de la concentration de l'élément. Ces moyens comportent avantageusement une source de lumière émettant un faisceau de sonde qui traverse l'échantillon et des moyens de mesure de la déflexion de ce faisceau qui résulte de la variation de l'indice de réfraction de la substance.

Selon encore un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte, due à son échauffement, pour produire une représentation de la concentration de l'élément. Ces moyens comportent avantageusement une source de lumière émettant un faisceau de sonde qui traverse l'échantillon colinéairement au faisceau d'excitation et des moyens de mesure de l'élargissement du faisceau de sonde qui résulte de la variation de l'indice de réfraction de la substance.

30

D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, faite en regard du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 montre schématiquement les principaux constituants d'un dispositif de détection d'éléments chimiques par photoexcitation ;
- 5 - la figure 2 représente un premier mode de réalisation du dispositif selon l'invention, dans lequel l'échauffement est détecté par l'onde de pression qu'il génère ;
- la figure 3 représente un deuxième mode de réalisation, dans lequel l'échauffement est détecté par la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte que provoque l'onde de pression; et
- 10 - la figure 4 représente un troisième mode de réalisation, dans lequel l'échauffement est détecté par la variation de l'indice de réfraction qu'il provoque .

15

On se référera tout d'abord à la figure 1 qui montre, de façon très schématique, la constitution d'un dispositif de détection d'éléments chimiques par photoexcitation. Il comporte essentiellement :

- 20 - une source optique d'excitation 1 émettant un faisceau lumineux dont la longueur d'onde correspond à une bande d'absorption spécifique des molécules de l'élément recherché, lequel est présent à l'état de traces ;
- 25 - une enceinte de mesure étanche 2 disposée sur le trajet du faisceau lumineux et contenant un échantillon de la substance, solide, liquide ou gazeuse, qui sert d'hôte à l'élément recherché ;
- un détecteur 3 de l'effet de l'échauffement de la substance hôte,
- 30 disposé de l'autre côté de l'enceinte 2 ; et

- un circuit électronique 4 de traitement du signal fourni par le détecteur 3.

Comme déjà mentionné et comme cela sera décrit plus loin en détail, le dispositif peut détecter l'échauffement de la substance hôte soit directement par l'onde de pression qu'il génère, soit par la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte que provoque l'onde de pression, soit encore par la variation de l'indice de réfraction que provoque l'échauffement.

10 Selon l'invention, la source de lumière 1 est un laser semi-conducteur III / V émettant dans l'infra-rouge moyen, c'est à dire capable de travailler dans une bande de longueurs d'onde sensiblement comprise entre 2 et 12 microns. Plus précisément, et à titre d'exemple non limitatif, cinq différents types de laser semi-conducteur infra-rouge moyen peuvent être utilisés, à savoir :

15

- un laser à cascade quantique, « Quantum Cascade Laser », désigné ci-après QCL, tel que décrit dans les brevets US N° 5 457 709, 5 509 025 et 5 570 386, ainsi que dans les articles « Laser action by tuning the oscillator length », Nature, vol. 387, 1997, pp. 777-782 et « High power infrared (8 micrometer wavelength) superlattice lasers », Science, vol. 276, 1997, pp. 773-776 ;

20

- un QCL muni d'un miroir distribué, tel que décrit dans les articles « Distributed feedback quantum cascade lasers », Appl. Phys. Lett. 70, 20, 1997, pp. 2670-2672 et « Complex coupled Quantum Cascade Distributed Feedback Laser », Photonics Tech. Lett. vol.9, N8, 1997, pp. 1090-1092 ;

25

- un laser à puits quantique de type II, tel que décrit dans l'article « Low threshold quasi-CW type II quantum well lasers at wavelength beyond 4 μ », Appl. Phys. Lett. 71, 22, 1997, pp. 3281-3283 ;

30

- un laser à puits quantique cascadié de type II, tel que décrit dans l'article « High power mid-infrared interband cascade lasers based on type-II quantum wells », Appl. Phys. Lett. 71, 17, 1997, pp. 2409-2411 ;

- un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite, tel que décrit dans l'article « High power InAsSb / InPAsSb / InAs mid-infrared lasers », Appl. Phys. Lett. 71, 17, 1997, pp. 2430-2432.

Un tel type de laser permet d'obtenir tous les avantages des sources présentées plus haut et d'en éviter les inconvénients. Il peut aussi être fabriqué de manière à émettre dans la région des empreintes digitales chimiques, émet dans un petit nombre de modes et est modulable. Il a, de plus, l'avantage d'être de petite taille et d'avoir une faible consommation électrique. Cette seconde caractéristique est particulièrement cruciale car la commande électrique du laser émet beaucoup moins de radiation parasite que celle d'un laser à décharge de haute tension.

Plus précisément, l'utilisation d'un QCL est particulièrement intéressante pour les raisons énumérées ci-dessous.

1. La largeur spectrale du QCL est très petite. En particulier, les QCL multi-mode munis de réflecteurs de Bragg internes ont des largeurs typiques de 5 cm^{-1} et de 1 cm^{-1} . De ce fait, la proportion de l'énergie optique absorbable par les molécules recherchées est sensiblement plus grande que dans le cas d'une source thermique, par exemple.

2. Il est possible de fabriquer des QCL à toutes les longueurs d'onde entre 3,5 et 12 microns. Un tel spectre permet d'éclairer un vaste

échantillonnage des raies d'absorption fondamentales des composants organiques intervenant dans la chimie usuelle.

- 5
3. Le QCL fonctionne à des températures proches de la température ambiante et consomme de faibles quantités d'électricité (typiquement quelques Watts). Il est ainsi possible de le placer dans une enceinte de très petit volume (20 cm^3 environ), ce qui constitue un avantage notable par rapport aux dispositifs à lasers à sels de plomb, nécessitant un refroidissement à températures cryogéniques, ou les OPO (Optical Parametric Oscillators), nécessitant de puissants lasers à gaz.
- 10
4. Les QCL ont une grande indépendance de leur longueur d'onde d'émission en fonction de la température, ce qui est une caractéristique très importante quand un système doit être capable de fonctionner de manière stable dans une grande variété de circonstances climatiques.
- 15
5. Par rapport à une source thermique, le QCL offre une beaucoup plus grande capacité d'excitation des molécules recherchées à volume et consommation énergétique comparables. La sensibilité du dispositif en est sensiblement améliorée.
- 20
6. La section efficace d'excitation de la molécule recherchée étant beaucoup plus grande quand on utilise un photon excitant une absorption fondamentale plutôt qu'une harmonique et les puissances disponibles de lasers bipolaires dans le proche infra-rouge étant, par ailleurs, comparables à celles des QCL, l'effet de photo-excitation obtenu est plus important avec un QCL.
- 25

30

Toujours en se référant à la figure 1, on voit que le laser semi-conducteur 1 est disposé dans une enceinte isolante 5 le protégeant de l'atmosphère

ambiante. Une fenêtre transparente 6 est ménagée dans l'une des faces de l'enceinte, sur la traject du faisceau laser, afin de lui permettre d'en sortir. Le laser 1 est placé sur une plaque métallique 7 en cuivre, béryllium ou tout autre métal à forte conductivité, reposant elle-même sur un dispositif de refroidissement 8, par exemple de type thermoélectrique.

Le faisceau laser émis pénètre dans l'enceinte de mesure 2 par une ouverture 9, éventuellement fermée par une fenêtre transparente. Une deuxième ouverture 10, éventuellement fermée par une fenêtre transparente, est ménagée dans la paroi opposée à celle de l'ouverture d'entrée 9.

On se référera maintenant à la figure 2 qui montre un premier mode de réalisation d'un dispositif selon l'invention, utilisable en milieu solide, liquide ou gazeux. Dans ce cas, l'onde de pression résultant de l'échauffement de la substance hôte est détectée directement à l'aide d'un microphone 11 disposé tout à côté de l'enceinte de mesure 2.

Le signal électrique de sortie du microphone 11 est appliqué à un circuit électronique d'amplification 12 associé à un système d'affichage 13. L'onde de pression générée dans l'enceinte 2 est proportionnelle à l'échauffement de la substance hôte, lequel est proportionnel à l'énergie absorbée par les molécules de l'élément recherché. Celui-ci étant présent sous forme de traces seulement, l'énergie absorbée est proportionnelle à sa concentration. En conséquence, l'intensité du signal délivré par le circuit 12 est proportionnelle à la concentration de l'élément recherché dans la substance hôte. Le système 13 affiche alors la valeur de la concentration mesurée sous forme numérique ou analogique.

Dans le mode de réalisation qui vient d'être décrit, selon lequel on effectue une mesure de pression à l'aide d'un microphone, il est possible de travailler en mode non-résonnant ou en mode résonnant.

Dans le mode non-résonnant, l'enceinte de mesure 2 est plus petite que la longueur d'onde acoustique à la fréquence de travail. On excite alors, en général, la totalité du contenu de l'enceinte et le refroidissement s'effectue contre ses parois.

5

Dans le mode résonnant, par contre, l'enceinte 2 est dimensionnée de manière à comporter des modes acoustiques résonnant à la fréquence de travail. Cette configuration permet d'accumuler l'énergie acoustique à l'intérieur de la cavité et, de ce fait, d'améliorer la détectivité par un signal plus intense. De plus, comme il est possible de travailler à fréquence élevée, le bruit acoustique, qui décroît avec la fréquence, peut être sensiblement diminué. L'excitation des molécules s'effectuant sur une petite proportion du volume, le refroidissement se fait donc d'abord par conduction et convection dans la substance hôte, puis par conduction contre les parois de l'enceinte.

10

Lorsque la mesure doit être effectuée en milieu solide, il n'est plus nécessaire d'utiliser une enceinte de mesure. Le faisceau d'excitation peut être alors envoyé directement sur l'échantillon, à proximité duquel le microphone est disposé.

15

La figure 3 représente un autre mode de réalisation du dispositif selon l'invention. Dans ce cas, l'onde de pression résultant de l'échauffement de la substance hôte est détectée optiquement.

20

Plus précisément, on dispose alors d'une deuxième source de lumière 14, choisie de manière à émettre à une longueur d'onde pour laquelle la substance hôte est transparente. Il peut s'agir d'un laser Helium-Néon. Le faisceau émis par cette source, appelé faisceau de sonde, est injecté dans l'enceinte 2, à travers l'ouverture 9, parallèlement au faisceau d'excitation provenant de la source principale 1. L'onde de pression provoquée par l'échauffement comprime la substance hôte dont l'indice de réfraction se trouve modifié proportionnellement à la concentration de l'élément recherché.

25

30

Le faisceau de sonde subit ainsi, en traversant l'enceinte 2, une déflexion représentative de la concentration recherchée.

Pour mesurer cette déflexion, le faisceau de sonde est, à sa sortie de l'enceinte 2 par l'ouverture 10, reçu par un détecteur optique de position 15, 5
avantageusement constitué d'une ligne de cellules CCD (Charge Coupled Device), relié à un circuit d'analyse 16 associé à un système d'affichage 17. Le circuit 16 identifie la cellule CCD touchée par le faisceau de sonde, traduit son adresse en un angle de déflexion puis en une concentration de l'élément 10
recherché dans la substance hôte et fournit un signal de sortie représentatif de cette concentration. Le système 17 affiche alors la valeur de la concentration mesurée sous forme numérique ou analogique.

On se référera, pour terminer, à la figure 4 qui représente un autre mode de 15
réalisation du dispositif selon l'invention. Dans ce cas, l'échauffement de la substance hôte est également détecté par une mesure optique.

Plus précisément, on dispose d'une deuxième source de lumière 18, choisie de manière à émettre à une longueur d'onde pour laquelle la substance hôte est transparente. Il peut s'agir d'un laser Helium-Néon. Le faisceau de sonde 20
ainsi émis est injecté dans l'enceinte 2, à travers l'ouverture 9, colinéairement au faisceau d'excitation provenant de la source principale 1, grâce à un séparateur de faisceau dichroïque 19. L'échauffement de la substance hôte, liquide ou solide, entraîne une variation proportionnelle de son indice de réfraction. Cette variation génère une lentille divergente à gradient d'indice. Le 25
faisceau de sonde subit ainsi, en traversant l'enceinte 2, un élargissement représentatif de la concentration recherchée.

Pour mesurer cet effet, le faisceau de sonde est, à sa sortie de l'enceinte 2 par l'ouverture 10, reçu par un détecteur optique d'élargissement de faisceau 30
20, avantageusement constitué d'une ligne ou d'une matrice de cellules CCD, relié à un circuit d'analyse 21 associé à un système d'affichage 22. Le circuit 21 identifie les cellules CCD touchées par le faisceau de sonde, traduit leur

adresse en un angle d'élargissement puis en une concentration de l'élément recherché dans la substance hôte et fournit un signal de sortie représentatif de cette concentration. Le système 22 affiche alors la valeur de la concentration mesurée sous forme numérique ou analogique.

5

En variante, le dispositif de la figure 3 peut être utilisé selon le principe du dispositif de la figure 4. Le faisceau de sonde n'étant plus, alors, colinéaire au faisceau d'excitation, on procède à une mesure de sa déflexion due au gradient d'indice de réfraction, laquelle est représentative de la concentration de l'élément recherché.

10

Les modes de réalisation décrits en regard des figures 3 et 4, dans lesquels l'échauffement de la substance hôte est détecté optiquement, sont utilisables en milieu solide, liquide ou gazeux, mais à la condition qu'il soit transparent pour le faisceau de sonde.

15

Bien entendu, l'utilisation d'une enceinte de mesure étanche, c'est à dire dans laquelle les ouvertures d'entrée 9 et de sortie 10 sont fermées par une fenêtre qui doit être transparente au faisceau de sonde, se justifie seulement lorsqu'il s'agit de travailler avec un milieu liquide ou gazeux, corrosif ou sous pression.

20

REVENDICATIONS

1. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :

5

- une source optique d'excitation émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et

10

- des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,

15

caractérisé en ce que la source optique d'excitation est un laser semi-conducteur émettant dans l'infrarouge moyen.

20

2. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite source est un laser semi-conducteur III / V.

3. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite source est un laser à cascade quantique.

25

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite source est un laser à puits quantique de type II.

5. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite source est un laser à puits quantique cascadié de type II.

30

6. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite source est un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite.
- 5 7. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à l'onde de pression générée par l'échauffement de la substance hôte, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
- 10 8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent un microphone.
- 15 9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte due à l'onde de pression générée par son échauffement, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
- 20 10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent une source de lumière émettant un faisceau qui traverse ledit échantillon et des moyens de mesure de la déflexion dudit faisceau résultant de la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte.
- 25 11. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte due à son échauffement, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
- 30 12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent une source de lumière émettant un faisceau de sonde qui traverse ledit échantillon colinéairement au faisceau d'excitation et des

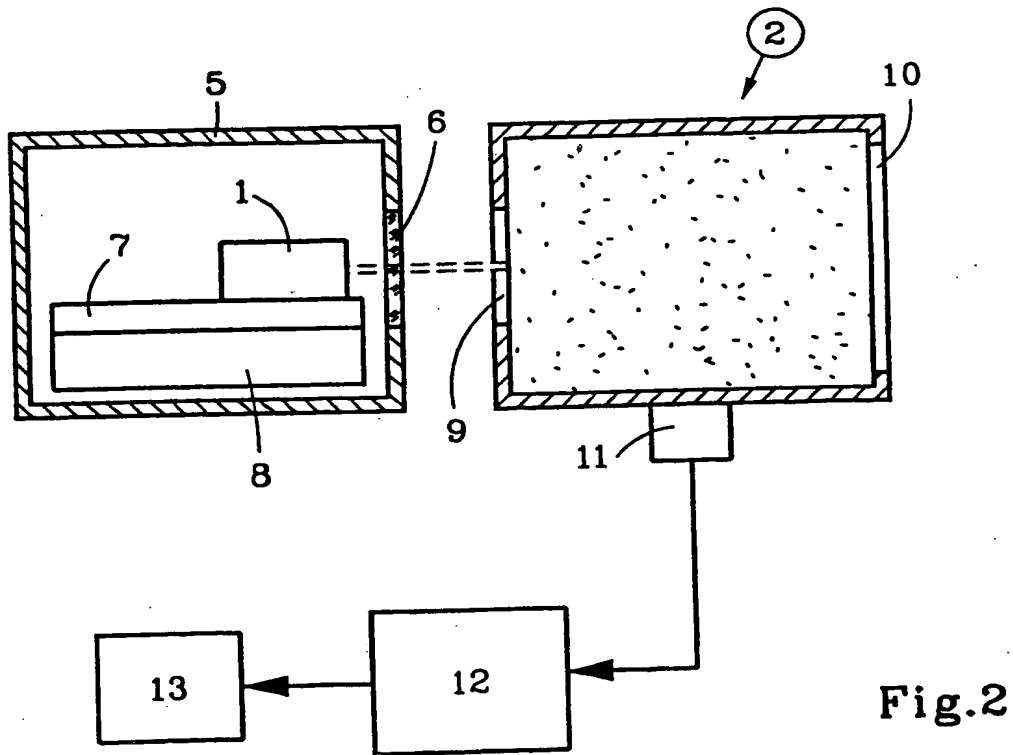
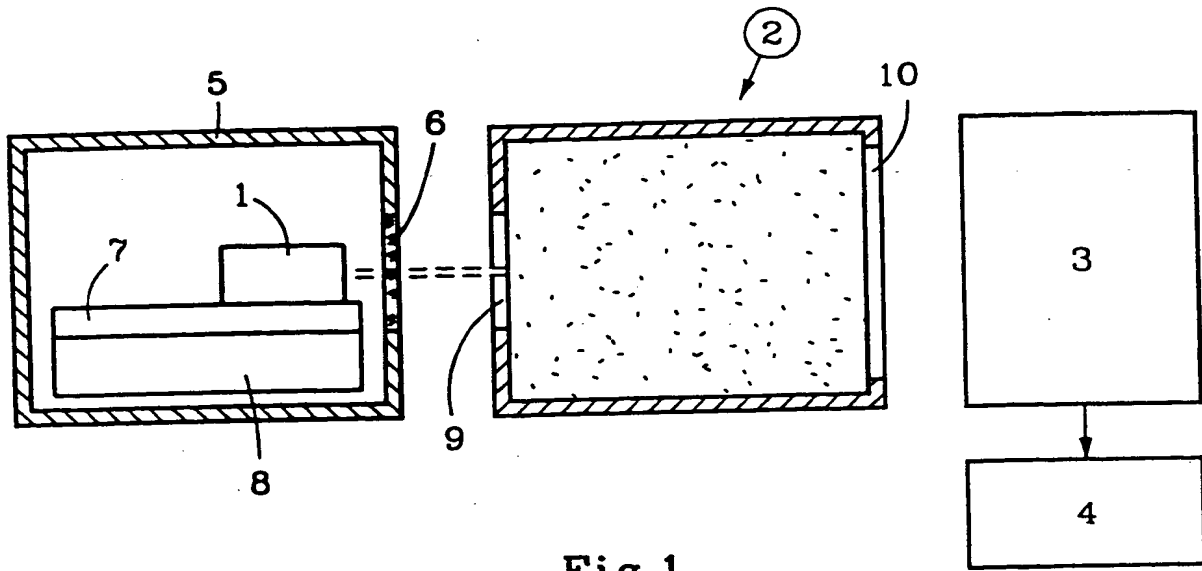
moyens de mesure de l'élargissement du faisceau de sonde résultant de la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte.

13. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, une enceinte destinée à recevoir ledit échantillon.

5

14. Dispositif selon les revendications 7 et 13, caractérisé en ce que l'enceinte est plus petite que la longueur d'onde acoustique à la fréquence d'excitation.

10 15. Dispositif selon les revendications 7 et 13, caractérisé en ce que l'enceinte est dimensionnée de manière à comporter des modes acoustiques résonnant à la fréquence d'excitation.



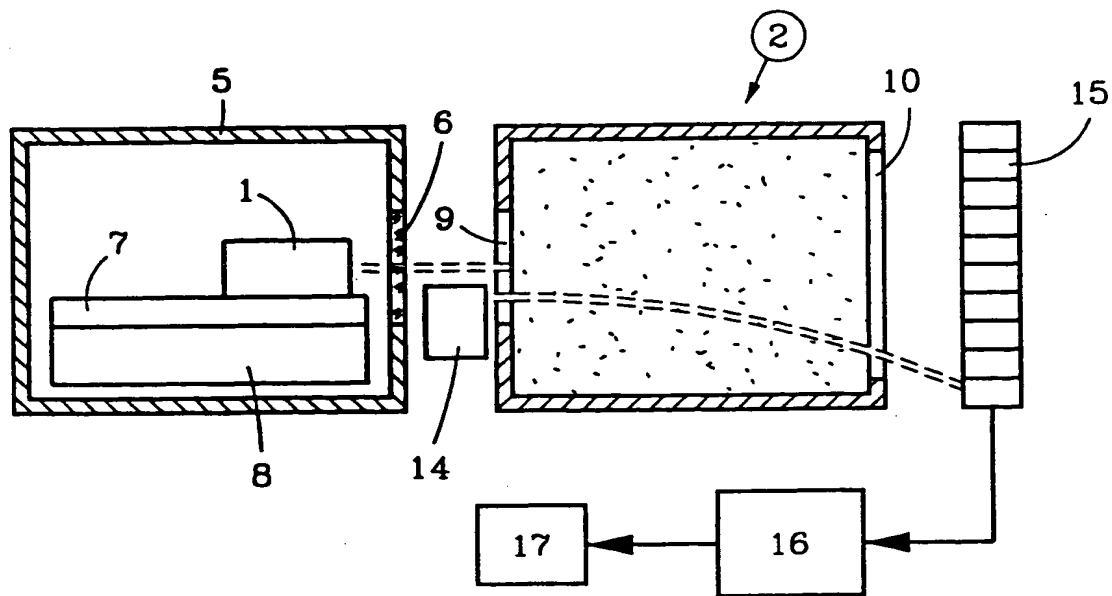


Fig.3

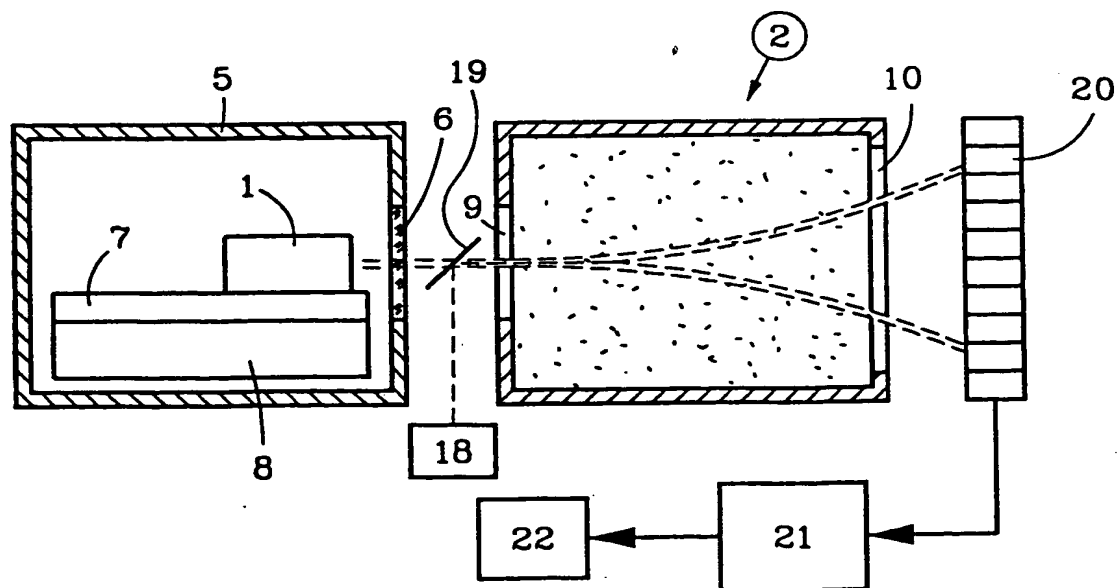


Fig.4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)